



Angela Galli
Silex
San Marino

LA FORMULAZIONE DI POLIURETANI

Il poliuretano evidenzia una non comune versatilità e le applicazioni sono molteplici. Possiamo fare alcuni esempi: volanti per automobili, suole per calzature, pannelli per isolamento termico e acustico, pavimentazioni sportive o industriali, fino ad arrivare ad applicazioni particolari come finta pelle o finto legno, adesivi e sigillanti, vernici, ecc. Il poliuretano si ottiene per poliaddizione a stadi di diisocianati con polioli addizionati con catalizzatori, acqua, tensioattivi, espandenti e additivi antifiama. La formulazione del poliolo determina le caratteristiche finali del polimero.

Nella formulazione dei poliuretani c'è l'esigenza di capire non solo le reazioni che avvengono nella polimerizzazione del poliuretano ma quelle dove sono coinvolte tutte le materie prime utilizzate (gli ausiliari). Possiamo quindi descrivere il processo di formazione del poliuretano dal punto di vista chimico. Le reazioni coinvolte sono le condensazioni tra il gruppo dell'isocianato -NCO e gli ossidrili -OH presenti nei polioli impiegati,

oppure tra gli stessi gruppi NCO. Le principali reazioni sono:

1) Formazione del gruppo uretano per reazione tra il gruppo -NCO ed il gruppo -OH:
$$R-NCO + R-OH \rightarrow R-NH-COOR$$

2) Reazione tra il gruppo -NCO ed acqua con formazione di acido carbammico, specie instabile che successivamente si trasforma in ammina e anidride carbonica:
$$R-NCO + H_2O \rightarrow R-NH-COOH$$
$$R-NH-COOH \rightarrow R-NH_2 + CO_2$$

3) Reazione tra il gruppo -NCO e l'ammina formatasi durante la decomposizione dell'acido carbammico con successiva formazione di urea disostituita:
$$R-NH_2 + R'-NCO \rightarrow R-NH-CO-NH-R'$$

4) Reazione tra il gruppo -NCO e acido carbossilico:
$$R-NCO + R'-COOH \rightarrow R-NH-CO-R'$$

Gli Schemi 1 e 3 rappresentano le reazioni di polimerizzazione, mentre lo Schema 2

rappresenta la reazione di blowing (espansione) con sviluppo di anidride carbonica. La sequenza delle reazioni continua con le reazioni di reticolazione che si manifestano durante la polimerizzazione in presenza di diisocianati. La densità della reticolazione dipende dalla funzionalità media dei reagenti ed è per questo facilmente regolabile. Avvengono in misura minore, ma non trascurabile, una serie di reazioni secondarie che influenzano le proprietà del poliuretano finale. Un esempio è la formazione del trimero o isocianurizzazione, che viene indotta da particolari catalizzatori per produrre schiume poliuretaniche rigide che abbiano una maggiore resistenza alle alte temperature:



Diamo poi uno sguardo alle materie prime coinvolte.

Gli *isocianati* più largamente usati sono aromatici: metandifenildiisocianato (MDI), toluendiisocianato (TDI), 1,5-naftalendiisocianato (NDI), quest'ultimo riservato ad applicazioni speciali.

La sola via di sintesi attualmente in uso nella pratica industriale è quella della fosgenazione di ammine primarie e la gran parte degli studi disponibili si riferiscono alla fosgenazione di ammine aromatiche primarie, che danno origine a MDI e TDI. Il processo produttivo dell'MDI consiste nei seguenti passaggi: reazione di anilina con formaldeide a formare il dimero (metilene-bis-difenilammina), unitamente a trimeri e tetrametri; fosgenazione della miscela a dare i corrispondenti isocianati. Il 4,4'-MDI solidifica a 38 °C, perciò spesso viene tra-

sformato in "prepolimero", facendolo parzialmente reagire con polioli. Si ottiene così un isocianato modificato, liquido a temperatura ambiente, più agevole da manipolare e da miscelare al poliolo formulato durante lo stampaggio del poliuretano.

Il TDI è costituito dalla miscela 80:20 dei due isomeri 2,4 e 2,6. Il processo comprende, in passaggi successivi, nitrato del toluene, idrogenazione del dinitrotoluene ed infine fosgenazione della toluen-

nato dalla funzionalità dello starter, mentre il peso molecolare varia da 200 a 8.000 e viene regolato in base alla quantità di ossido di etilene e/o ossido di propilene aggiunto. La sintesi è condotta in modo da orientare il meccanismo verso la formazione di un elevato numero di gruppi OH primari, assai reattivi verso il gruppo NCO. I poliesteri si ottengono per reazioni di policondensazione a partire da acidi bicarbossilici (come l'acido adipico) e glicoli



diammina. Il rapporto ponderale dei due isomeri è determinato dalla reazione di nitrato.

I *polioli* costituiscono l'altro mattone essenziale nella sintesi dei poliuretani. Essi si dividono in polioli polieteri e polioli poliesteri.

I polieteri risultano da poliaddizioni sull'anello epossidico dell'ossido di etilene e dell'ossido di propilene di composti poliossidrilati a basso peso molecolare (detti *starter*), quali dipropilenglicole o glicerina. Il numero di OH varia da un minimo di 60 a un massimo di 380 ed è determi-

(etilenglicole, dietilenglicole, 1,4-butandiol). Per le applicazioni più comuni i pesi molecolari oscillano tra 1.000 e 3.000 e il numero di OH varia da 150 a più di 500. Sia i polieteri che i poliesteri sono disponibili con monomeri alogenati, in particolare bromurati o fosforati e il loro utilizzo migliora le caratteristiche di reazione al fuoco del polimero finale.

Accanto a isocianati e polioli esistono tutta una serie di altri prodotti che servono per controllare la reazione e migliorare il prodotto finale. Tra i più importanti citiamo i *catalizzatori*, che sono di solito

sostanze basiche: ammine e sali alcalini di acidi deboli. Le più utilizzate sono ammine terziarie che non reagiscono con gli isocianati. Un'altra classe importante di catalizzatori sono i composti metallorganici a base di stagno, estremamente attivi già a bassissime concentrazioni. La funzione dei catalizzatori è quella di accelerare la reazione isocianato-poliolo per formare il reticolo poliuretanico, la reazione isocianato-acqua per formare anidride carbonica con azione espandente e la formazione del trimero da parte dell'isocianato, detto isocianurato.

Altri additivi sono i siliconi che hanno la funzione di regolare la struttura cellulare delle schiume controllando il rapporto tra celle chiuse, contenenti il gas espandente, e celle aperte, comunicanti con l'esterno. Chimicamente parlando non sono altro che copolimeri a blocchi polietere-polisilossani.

Tra gli *espandenti* è noto l'uso della CO_2 come prodotto di reazione tra l'acqua e l'isocianato. In alternativa o in combinazione



si possono usare idrocarburi basso-bollenti come pentano o ciclopentano, che evaporano all'interno del materiale grazie al calore di polimerizzazione. Si utilizzano anche composti clorurati allo stato liquido o gassoso, che sono però molto costosi.

Infine si utilizzano gli *additivi antifiamma* che possono essere chimicamente attivi o inattivi e hanno la funzione di migliorare le caratteristiche di reazione e resistenza al fuoco. I ritardanti di fiamma sono delle sostanze chimiche in grado di rallentare la velocità di uno o più stadi del processo di combustione, non sono in grado di impedire lo sviluppo dell'incendio, ma provocano una diminuzione della velocità del trasferimento di calore che sostiene l'autocombustione.

Gli additivi antifiamma più diffusi sono quelli a base di fosforo o di alogeni e i composti inorganici, come l'idrossido di alluminio: questo ultimo toglie calore al sistema rilasciando acqua. Le leggi in materia di prevenzione incendi per i materiali isolanti sono in continua evoluzione e la tendenza attuale è di aggiungere ai requisiti di non infiammabilità quelli di bassa tendenza al rilascio di calore, evitare la formazione di fumi opachi e di composti volatili tossici. La ricerca di nuovi materiali deve quindi essere rivolta al miglioramento di questi aspetti. Da questa sintetica descrizione della chimica dei poliuretani risulta evidente che la formulazione non può essere basata solo sull'esperienza e sui metodi *trial and error*, ma è necessaria una conoscenza scientifica di tutti gli stadi del processo di polimerizzazione e del ruolo di ciascuna materia prima utilizzata al fine di ottenere il prodotto desiderato.